

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-102436

(43)Date of publication of application : 05.08.1980

(51)Int.Cl.

B01J 13/02

A61K 7/16

(21)Application number : 54-009319

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 30.01.1979

(72)Inventor : TSUTSUI TATSUHIKO

SEMA TORU

YAMAMOTO CHUKEI

## (54) OPAQUE MICRO-CAPSULE AND ITS PREPARATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a micro-capsule which has stable opacity even when using it in a water system and the strength of its film is large by a method wherein insoluble salt is precipitated by a reaction with cations or anions required in the micro-capsule film with the necessary anions or cations.

CONSTITUTION: Colored oiliness core substance is dispersed to either liquid of the two of a hydrophilic cation colloid water solution or a hydrophilic anion water solution, the other colloidal solution is admixed, pH is adjusted, and a micro-capsule is manufactured by means of a complex coacervation method. In this case, a water solution, to which necessary anions or cations are added or which contains these ions, is dispersed to the capsule, these ions are reacted with cations, such as, Ca, etc. or anions, such as, phosphoric acid, etc., and insoluble salt, such as, calcium phosphate, etc. is precipitated so as to cover a capsule film and under a condition that the one part is buried in the film. Thus, the opaque micro-capsule which the colors of the core substance do not appear to the outside is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-48580

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)9月29日

B 01 J 13/02  
A 61 K 7/168317-4G  
6971-4C

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 歯磨組成物

審 判 昭61-24457

⑯ 特 願 昭54-9319

⑰ 公 開 昭55-102436

⑱ 出 願 昭54(1979)1月30日

⑲ 昭55(1980)8月5日

⑳ 発 明 者 筒 井 龍 彦 千葉県船橋市行田町15-2 行田団地1-6-704

\textcircled{21} 発 明 者 瀬 間 徹 神奈川県横浜市金沢区長浜72-12

\textcircled{22} 発 明 者 山 本 忠 敬 埼玉県春日部市緑町2-6-28

\textcircled{23} 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

\textcircled{24} 代 理 人 弁理士 小島 隆司

審判の合議体 審判長 宮 越 典 明 審判官 森 竹 義 昭 審判官 鳴 井 義 夫

\textcircled{25} 参 考 文 献 特開 昭49-119637 (JP, A) 特開 昭50-67778 (JP, A)

1

2

## \textcircled{26} 特許請求の範囲

1 芯物質が有色油性物質にて形成されていると共に、マイクロカプセル膜自体の中に少なくとも一部が埋没した状態でこのマイクロカプセル膜を覆う如く不溶性塩が析出されて、前記有色油性物質の色彩が隠蔽されてなる不透明マイクロカプセルを配合したことを特徴とする歯磨組成物。

2 不溶性塩がリン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウムの1又は2以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の歯磨組成物。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、芯物質が有色油性物質にて形成されていると共に、マイクロカプセル膜自体の中に不溶性塩が少なくとも一部埋没した状態でこのマイクロカプセル膜を覆う如く析出されて、有色油性物質の色彩が隠蔽された不透明マイクロカプセルをインジケータとして配合した歯磨組成物に関し、更に詳述すると使用時にこのマイクロカプセルが破壊して芯物質が流出し、歯磨組成物をこの芯物質(有色油性物質)の色彩に着色することにより、ブラッシングの終点を明瞭に知覚させるようにしたインジケータ配合歯磨組成物に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題

点〕

一般に、歯磨き(ブラッシング)は3～5分間行うことが適正とされているが、通常の歯磨組成物を用いてブラッシングを行う場合、使用の終点が明瞭でないで、しばしばブラッシング不足が生じ易い。

本発明者らは、このような問題を解決するため、歯磨組成物にインジケータを配合し、ブラッシングの終点を明確にすることを検討し、特に有色油性物質をマイクロカプセル化してこれをインジケータとして使用することを検討した。

しかし、一般にマイクロカプセル膜は薄い半透明の材質で構成されているので、芯物質が着色しているときは、その色調は弱まるものの、依然、芯物質の色が外観に現れる。このためこのように最初から着色をしていてはこれをそのまま歯磨組成物に配合してもインジケータとしての機能を発揮できないので、芯物質の色が外部に現れない不透明マイクロカプセルを使用する必要がある。

20 従来、マイクロカプセルを不透明化する方法としては、白色顔料や白色無機塩をマイクロカプセルの表面に物理的にコーティングする方法により製造するのが一般的である。例えば摩擦により生じる帯電を利用して無機塩をナイロンカプセルに  
25 付着させる方法等である(近藤保その他著“マイクロカプセル”P.79～81、三共出版)。しかし、

3

この方法により製造した不透明マイクロカプセルは非水系においては比較的安定に白色顔料等を付着保持することができるが、水系に存在する場合には、顔料や白色無機塩が容易にマイクロカプセルの表面から脱落するため不透明さが減少し、芯物質の着色が再び現れる欠点を有する。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、歯磨組成物に配合しても安定で不透明を保ち、かつインジケータとして優れた機能を有するマイクロカプセルを配合することにより、ブラッシングの終点を明瞭になるようにした歯磨組成物を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を行った結果、芯物質を有色油性物質にて形成すると共に、所用の陰又は陽イオンを膜中に有するマイクロカプセルにこの陰又は陽イオンとの反応で不溶性塩を生成する所用の陽又は陰イオンを浸透させて、マイクロカプセル膜自体の中に少なくとも一部が埋没した状態で不溶性の塩（水に対し不溶性もしくは難溶性の塩、以下同じ）を析出させることにより、非水系は勿論、水系で使用しても安定に不透明性を保ち、有色油性物質からなる芯物質の色彩が確実に隠蔽され、更に膜強度の大きな不透明マイクロカプセルを何ら複雑な方法を用いずとも製造でき、得られた不透明マイクロカプセルが歯磨組成物に配合されて歯磨の終点を知らせるインジケータとして有効に使用されることを知見した。

即ち、従来の半透明のマイクロカプセルをインジケータとして歯磨組成物に用いた場合には、その使用前にすでに歯磨組成物の僅かな帯色現象が認められ、また単に不溶性塩がマイクロカプセル膜に付着しただけのものは、歯磨組成物において不溶性塩が脱離し、同様に帯色現象が生じるものであるが、本発明品である不透明マイクロカプセルを用いた場合には全く帯色現象が認められず、口腔内で一定時間ブラッシングすることにより膜が破壊され、初めて歯磨組成物に明瞭な色調の変化を与え、ブラッシング終了を合図するという格別な作用効果を奏することを知見し、本発明をなすに至ったものである。

従つて、本発明は、芯物質が有色油性物質にて形成されていると共に、マイクロカプセル膜自体

4

の中に少なくとも一部が埋没した状態でこのマイクロカプセル膜を覆う如く不溶性塩が析出されて、前記有色油性物質の色彩が隠蔽されてなる不透明マイクロカプセルを配合した歯磨組成物を提供する。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明でインジケータとして使用される不透明マイクロカプセルにおいて、マイクロカプセル自体は通常の方法、たとえば単純コアセルベーションやコンプレックスコアセルベーション法、その他の一般の方法により製造することができるが、本発明では有色の疎水親油性物質を芯物質として用いるため、コンプレックスコアセルベーション法によるマイクロカプセル化が一般的に採用される。

即ち、このコンプレックスコアセルベーション法は、まず親水性カチオンコロイド水溶液又は親水性アニオンコロイド水溶液のいずれか一方の水溶液に芯物質を分散させ、次いで上記親水性コロイド水溶液の他方を混和し、通常pHを4.5以下にすることによりマイクロカプセルを生成させるもので、この場合、親水性カチオンコロイド物質としては、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、フィブリノーゲン、ヘモグロビン、可溶性コラーゲンペプチド等が、また親水性アニオンコロイド物質としてはアラビアガム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、寒天等が一般に使用できる。また、芯物質を分散させる際に活性剤を使用することは分散を容易にする。またさらにマイクロカプセルの硬化剤を使用することもできる。たとえば、ホルマリン、グルタルアルデヒド、クロム明ばん、鉄明ばん、カリウム明ばん、タンニン酸、没食子酸等の硬化剤が一般に使用される。

また、マイクロカプセルの製造方法としては、上述したように、例えば等電点にあるゼラチン水溶液に硫酸ナトリウムやエタノールを添加することによりマイクロカプセル化する単純コアセルベーション法等も採用することができる。

本発明で用いるマイクロカプセルは、上述した如き方法で製造することができるが、この場合マイクロカプセルの芯物質としては有色油性物質を使用する。なお、有色油性物質としては、コーン、ナタネ、大豆、綿実、米ヌカ、サフラワー、ゴマ、オリーブ等の植物油や、ラード、ヘツ

5

ド、ヤシ油等の融点40℃以下の固型脂やシリコン油等の油性物質にアナトー、β-カロチン、パブリカ、その他の油性色素を加えて着色した有色油性物質を用いることが好ましい。

而して、本発明は上記のようにして得られるマイクロカプセル膜自体の中に不溶性の塩を析出させ、マイクロカプセルを不透明化したものをインジケーターとして配合するもので、これにより前記有色油性物質からなる芯物質の色彩が隠蔽されると共に、歯磨組成物の使用時においてマイクロカプセルがブラッシングによつて破壊されることにより芯物質（有色油性物質）が流出し、この時に色彩が顕出されて、歯磨組成物が該色彩に着色されるものである。

この場合、不溶性塩の析出方法としては、膜中に陰又は陽イオンを有する化合物が含浸されたマイクロカプセルに対しこの陰又は陽イオンと反応して不溶性塩を生成する陽又は陰イオンを浸透させることによる方法が採用される。

ここで、膜中に所用の陰又は陽イオンを有する化合物を含浸したマイクロカプセルを得る方法としては、得られたマイクロカプセルを所用の陰又は陽イオンを含む化合物溶液中に分散させることにより、これら陽又は陰イオンをマイクロカプセルの膜中に含浸させる方法を採用することもできるが、マイクロカプセルの製造工程中にこれら陰又は陽イオンを有する化合物を加え、マイクロカプセルが生成する際に、その膜中に所用の陰又は陽イオンが含浸されるようにすることが、工程の簡略化等の点で好ましい。

また、この所用の陰又は陽イオンを含浸したマイクロカプセル膜に、これら陰又は陽イオンを反応して不溶性塩を生成する陽又は陰イオンを浸透させる方法としては、前記マイクロカプセルをこの陽又は陰イオンを含む化合物溶液中に分散させる等の方法が採用される。

なお、本発明において、前記陰イオン或いは陽イオンは特に限定されないが、通常陰イオンとしてリン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン等が用いられ、陽イオンとしてカルシウムイオン、バリウムイオン等が用いられる。また陰イオンを用いる化合物として炭酸ガスも使用することができる。

この不溶性塩析出方法につき更に詳述すると、

6

例えば前記コンプレックスコアセルベーション法を採用する場合であれば、まずpH調整に使用する酸として所用の陰イオンを含む酸、例えば硫酸、リン酸、炭酸等を使用し、pH調整用の酸を同時に所用の陰イオンの供給源として作用させ、マイクロカプセルの生成と同時にこれら陰イオンを膜中に含浸させる。或いは、芯物質の分散の際、その他適宜段階で所用の陰イオンを有する各種水溶性化合物、たとえば硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等をあらかじめ添加することもでき、また、必要に応じてマイクロカプセルの硬化剤を使用する場合のpHの調整に際しても、これら陰イオンを含む化合物の使用が可能であり、このように所用の陰イオンを含む化合物を添加することにより、マイクロカプセル生成と膜中への所用の陰イオンの含浸を同時に行うことができ、工程の簡略化が達成でき、好都合である。

次に、このようにして得られたマイクロカプセルの分散液からマイクロカプセルをたとえば遠心分離装置等を用いて分離する。分離したマイクロカプセルの膜中には前記陰イオンが含浸されているから、これをこの陰イオンと反応して不溶性塩を生成する陽イオンを含む化合物の水溶液、例えば塩化バリウムや塩化カルシウム等の水溶性のバリウム塩、カルシウム塩などの水溶液に投入し攪拌すると、陽イオンがマイクロカプセル自体の膜中に浸透し、膜中の陰イオンと反応することによりマイクロカプセル膜自体の中に不溶性塩の沈澱が析出し、不透明マイクロカプセルが製造される。この場合、攪拌は通常10分から2時間程度で十分であり、攪拌速度を調整することによりマイクロカプセル膜に生成する沈澱物の粒径を制御することが可能となる。すなわち攪拌速度と粒子径は反比例の関係にある。

なお、上述した不透明マイクロカプセルの製法は、コンプレックスコアセルベーション法によりマイクロカプセルをつくる際に、所用の陰イオンを含む酸を使用するなどして、膜中に所用の陰イオンを含むマイクロカプセルを生成させ、これに所用の陽イオンを含む化合物を作用させたものであるが、このマイクロカプセル生成工程中の適宜段階において所用の陽イオンを含む化合物を添加し、マイクロカプセルの生成と同時にマイクロカプセル膜に陽イオンを含浸させると共に、これを

陰イオンを含む水溶液に分散させてマイクロカプセル膜自体の中に不溶性塩を析出させることによりマイクロカプセルを不透明化してもよい。

また、コンプレックスコアセルベーション法により得られるマイクロカプセル、或いは単純コアセルベーション法その他の方法により得られるマイクロカプセル（膜中に所用の陰又は陽イオンが含まれていない）に対し、まず所用の陰もしくは陽イオンをマイクロカプセル膜に含浸させ（たとえば陰もしくは陽イオン溶液中にマイクロカプセルを数時間浸漬することにより目的を達することができる）、その後これら陰又は陽イオンと反応して不溶性塩をつくる陽又は陰イオンを含浸させる方法によつてもよい。

更に、上述した不透明化法において、マイクロカプセルを分散させるべき所用のイオンを含む化合物中の所用イオンの濃度は0.1～3モル濃度とすることが好ましく、これによりマイクロカプセル膜中に良好にこれらイオンを浸透させることができる。

本発明の歯磨組成物は、上記の如き方法で製造された不透明マイクロカプセルをインジケータとして配合するもので、これによりブラッシング時間又は回数が一定の時間又は回数に達すると芯物質（有色油性物質）の流出により歯磨組成物に変色し、ブラッシングの終点を明確に知らせることができる歯磨組成物が得られるものである。

ここで、このマイクロカプセルを練歯磨、粉歯磨等の歯磨組成物に配合する場合、マイクロカプセルとしては平均粒子径5～100 $\mu$ のものをを用いることが好ましく、またその配合量は、このマイクロカプセルを配合した歯磨組成物を適用した際、マイクロカプセルが破れて芯物質（有色油性物質）が流出し、これにより歯磨剤をある程度鮮明に着色する程度の少量でよい。

なお、本発明の歯磨組成物のその他の成分としては公知なものが使用でき、例えば第2リン酸カルシウム等の研磨剤、カルボキシメチルセルロース等の粘結剤、グリセリン等の粘稠剤、ラウリル硫酸ナトリウム等の発泡剤、それに甘味剤、香料、防腐剤、種々の有効成分などの成分を適宜選択し、常法により所望組成の歯磨剤を製造するものである。そして、前記マイクロカプセルの歯磨組成物への配合は、例えば練歯磨の場合には、上

述した方法で得られたマイクロカプセルに水を加えて所定濃度の水分散液としておき、この水分散液を別途調製した練歯磨に添加し、均一になる程度まで混和したり、また粉歯磨の場合には、得られたマイクロカプセル乃至そのスラリーに第2リン酸カルシウム、炭酸カルシウム等の粉体を混合して流動乾燥法等により乾燥し、粉粒状で保存しておき、調製時にこの混合粉体を粉歯磨に加えて混和する等、適宜な配合方法が採用され得る。勿論、得られたマイクロカプセルを直接別途調製した歯磨に混和することも可能である。

〔発明の効果〕

本発明の歯磨組成物に配合される不透明マイクロカプセルは、第1図の顕微鏡写真から明らかなようにマイクロカプセル膜中に少なくとも一部が埋没した状態でマイクロカプセルを覆く如く不溶性塩が析出しているものであり、マイクロカプセル膜自体の中に少なくとも一部が埋没している不溶性の塩により、本発明では芯物質として有色油性物質を使用しており、着色性のものであるが、その着色を隠蔽することができ、しかも従来の単に表面を無機塩をコーティングしたマイクロカプセルと異なり、少なくとも塩の一部がマイクロカプセル膜自体の中に埋没しているので、この塩の機械的剝離も生じ難く、また水中又は水系での使用においてもマイクロカプセル膜表面からの脱落がほとんど認められず、安定に保持されて確実に内部の色を隠蔽することができる。更に得られたマイクロカプセルは、芯物質のマイクロカプセル外への透過性が少なく、膜強度も比較的大きいものである。

それ故、かかるマイクロカプセルを配合した歯磨組成物は、使用前は、配合したマイクロカプセル中の有色油性物質に基づく帯色現象が全く認められず、口腔内で一定時間ブラッシングすることにより膜が破壊されて始めて歯磨剤に明瞭な色調の変化を与え、ブラッシング終了を合図するため、十分なブラッシングを行うことができ、非常に使用し易いものである。

次に参考例と実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお下記実施例において%は重量%を表す。

〔参考例 1〕

10%酸処理ゼラチン水分散液240gを80℃まで

加熱溶解した後40～50℃に保つ。他方綿実油70gにβカロチン1.0g、グリセリンモノステアレート2.0gを溶解し、これを前記ゼラチン水溶液に徐々に加えながら乳化する。次いでこの乳化液に40～50℃に加温した10%アラビアガム水溶液240gを混和後、40～50℃の温水1120gを加え、その後40～50℃に保ちながら3規定の硫酸水溶液でpH4.0～4.2に調節する。次に、この溶液の温度を5℃に保ちながら、10%カリウム明ばん水溶液を40g添加した後、4時間攪拌を続ける。攪拌後遠心分離(2000rpm, 5分間)によりマイクロカプセルを分離し、これを1%塩化カルシウム水溶液700gに投入し、30分間攪拌して白色不透明のマイクロカプセル(平均粒径50μ)を得る。

この不透明マイクロカプセルを顕微鏡観察すると、硫酸カルシウムの結晶の一部がマイクロカプセル膜中に埋没した状態で表面に析出していることが認められた。(第1図参照。なお倍率は400倍で、第1図中1目盛が2.5μである。)また、このマイクロカプセルを水中で攪拌しても白色を保つままであり、かつこの攪拌したマイクロカプセルを顕微鏡観察しても結晶が脱離することがなかった。

比較のため、上記製造法において3規定硫酸の代わりにpH調整を10%酢酸で行い、硬化剤としてカリウム明ばんの代わりにグルタルアルデヒド0.5gを用い、グルタルアルデヒドを添加した後、4時間攪拌を続け、次いで苛性ソーダでpH8として50℃で1時間加熱し、マイクロカプセルを分離、製造した〔平均粒径20μ、第2図の顕微鏡写真(倍率100倍、第2図において1目盛が10μである。)参照〕。このマイクロカプセルは芯物質の色が顕れているものであった。

#### 〔参考例 2〕

5.4%酸処理ゼラチン水分散液465gを加熱してから50℃まで冷却する。他方、ヤシ油(融点22～26℃)を50℃に加熱し、パブリカオレオレジンを加えて溶解し、カプサンチンのカラーバリューが20000単位になるようにする。次に、この100gを前記ゼラチン水溶液に徐々に滴下しながら50℃で乳化する。この時グリセリンモノステアレートの5.0gを乳化剤として使用した。次いで50℃に加温した5%カルボキシメチルセルロース(エーテル化度0.6, 平均重合度150)水溶液50gを加え混

和後、3規定リン酸水溶液でpHを4.0～4.4に調節する。系の温度を5℃に下げ、これに30%ホルマリン水溶液8gを加え、3規定水酸化ナトリウム水溶液でpHを9.0～10.0に調整し、1時間攪拌する。その後遠心分離(2000rpm, 5分間)によりマイクロカプセルを分離し、これを5%塩化カルシウム水溶液800gに投入し、1時間攪拌して、リン酸カルシウムの析出により不透明化されたマイクロカプセルを得る。

得られたマイクロカプセルは参考例1と同様の良好な諸性質を示した。

#### 〔実施例〕

参考例1で得られたマイクロカプセルスラリーをβカロチンが0.01%となるように下記組成の練歯磨に配合した。

第2リン酸カルシウム	500重量部
ソルビット	200 //
ラウリル硫酸ナトリウム	20 //
カルボキシメチルセルロース	10 //
サツカリン	1 //
香料	10 //
水	239 //
計	980 //

この練歯磨980重量部に対し前記方法で調製したマイクロカプセルスラリー20重量部を加え、緩慢混合して練歯磨(βカロチン0.01%含有)を得た。

この歯磨剤は調製時及び40℃で1ヶ月保存しても白色のままであり、従って芯物質である有色油性物質(綿実油をβカロチンで着色したもの)が外部に浸透しないものであり、このように本発明に係るマイクロカプセルは不透明性の点で優れていると同時に、透過性もなく、かつ水系において無機質結晶(硫酸カルシウム)がマイクロカプセルの膜から脱離しないことが知見された。

なお、前記マイクロカプセルスラリーを配合した歯磨剤は使用前は白色であるが、これを使用して歯牙を磨いた際、歯磨ブラッシング時間1～2分後に黄色に変化し、従ってこのことから、このマイクロカプセルが例えばインジケータ歯磨のインジケータに有効に使用し得るものであることが認められた。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明に使用するマイクロカプセルを

(6)

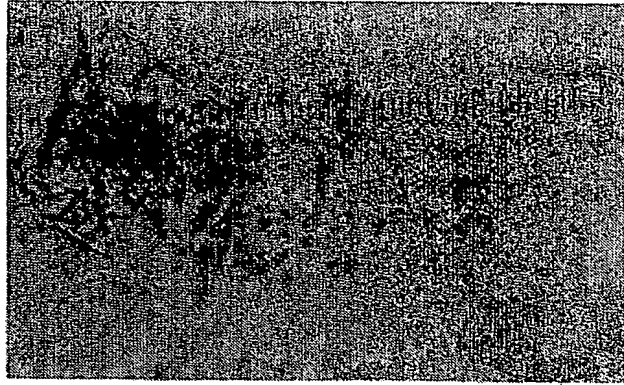
特公 昭 63—48580

11

12

示す顕微鏡写真、第2図は従来法により得られた マイクロカプセルを示す顕微鏡写真である。

第1図



第2図

